

Institut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI, Wanda OŹGA

Otrzymywanie koncentratu itru metodą frakcjonowanego wytrącania chromianów lantanowcowo-potasowych

Получение концентрата иттрия методом фракционированного осаждения лантанидо-калиевых хроматов

The Obtaining of Yttrium Concentrate by Means of Fractional Precipitation of Lanthanone-Potassium Chromates

Metodę wytrącania podwójnych chromianów typu $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot \text{Me}_2\text{CrO}_4$, gdzie $\text{Me}^+(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+)$ zastosował pierwszy Mosander [1] do oddzielenia itru i pierwiastków grupy itru na skalę laboratoryjną już w r. 1835. Rozdziały lantanowców za pomocą wytrącania podwójnych chromianów były następnie przedmiotem badań licznych autorów [2—12].

Chromian potasu wytrąca z obojętnych roztworów azotanów najpierw pierwiastki grupy cerowej, następnie Tb, Gd i Y. Dane literaturowe na temat wydajności, rozdziału i kolejności wytrącania się lantanowców są raczej sprzeczne. Według Egana i Balke [9] rozpuszczalność chromianów rośnie w kolejności: Ce, La, Pr, Nd, Sm, Tb, Yb, Y, Gd. Według Holla [10] natomiast kolejność wytrącania chromianów jest następująca: Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y.

Różne dane rozmaitych autorów co do kolejności strącania się podwójnych chromianów lantanowców wynikają prawdopodobnie z niejednorodności chemicznej wytrącających się osadów. Zależnie od warunków postępowania można uzyskać osady chromianów lantanowców, podwójnych chromianów lub zasadowych chromianów lantanowców. Te ostatnie prawdopodobnie najbardziej wpływają ujemnie na jakość i efektywność rozdziału. Dlatego też w pracy tej przedstawiono wariant metody

chromianowej, polegający na tym, że do roztworu $\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ uzyskanego przez rozpuszczenie tlenków w roztworze kwasu chromowego (w ilości nieco większej od teoretycznie wyliczonej) wprowadza się w temperaturze bliskiej 100°C kroplami, podczas ciągłego mieszania, zimny roztwór KHCO_3 nasycony CO_2 .

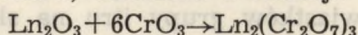
Ten sposób postępowania miał na celu uniknięcie tworzenia się zasadowych soli, bowiem powstający dwutlenek węgla w miejscu zetknięcia się kropli roztworu KHCO_3 z roztworem $\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ powodował efekt wytrącania się bardzo drobnego osadu oraz dodatkowy efekt mieszania.

Poza tym, jak wiadomo z pracy Fischera [13], osad $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$ strąca się przy najwyższych wartościach pH , a w warunkach stosowanych (nadmiar kwasu chromowego) powstawanie osadów węglanów lantanowców było nieprawdopodobne.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości zastosowania metody wytrącania chromianów do wstępnego oddzielenia itru od lekkich lantanowców. W tym celu 20 g Ln_2O_3 o składzie Y_2O_3 — 54%, CeO_2 — 5,6%, La_2O_3 — 1,4%, Nd_2O_3 — 6,4%, Pr_6O_{11} — 1,9%, Sm_2O_3 — 21,4%, $(\text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy})_2\text{O}_3$ — 9,3% rozpuszczono w roztworze kwasu chromowego (43,4 g CrO_3).

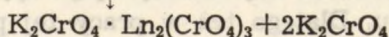
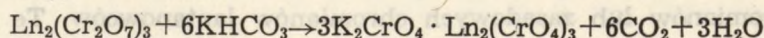
Ilość CrO_3 , potrzebną do rozpuszczenia tlenków lantanowców z uwzględnieniem 10% nadmiaru, obliczono z reakcji:



Podczas rozpuszczania tlenków pierwiastków ziem rzadkich w roztworze kwasu chromowego wytrącił się żółty osad zasadowego chromianu cerowego. Osad odsączono, a do roztworu $\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ o stężeniu 50 g $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{dm}^3$, na gorąco i przy ciągłym mieszaniu dodawano porcjami 0,86 M roztwór KHCO_3 , nasycony uprzednio CO_2 .

Wytrącone osady po odsączeniu rozpuszczono w 3 M HCl i dwukrotnie strącono szczawiany.

Spektrograficzną analizę jakościową wykonano na spektrografie siatkowym PGS-2 firmy Zeiss przy użyciu kliszy ORWO WU-4 Blau Ultrahart. Masę tlenków oraz objętość dodawanego KHCO_3 zestawiono w tab. 1. Okazało się, że stechiometrycznie wyliczona ilość KHCO_3 potrzebna do wytrącenia wszystkich lantanowców wraz z itrem w postaci $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3$ z równania:



wystarcza do wytrącenia tylko części lantanowców, jednak wszystkiego neodymu (do frakcji 4 w tab. 1). Następne frakcje wytrącane nadmiarem KHCO_3 nie zawierały spektralnych śladów neodymu.

Tab. 1. Frakcjonowane wytrącanie $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4$

Nr frakcji	V_f	m	Jakościowy skład tlenków	
1.	—	0,70	Ce Sm Nd (ślad Y)	$pH=2$
2.	50	0,70	Ce Sm Nd La (ślad Y)	
3.	50	2,00	Sm Nd La Eu Gd Tb Dy Y	$pH=5$
4.	50	4,00	Sm Nd Eu Gd Tb Dy Y	
5.	30	2,00	Sm Eu Gd Tb Dy Y	$pH=7$
6.	30	2,60	(ślad Sm) Eu Gd Tb Dy Y	
7.	30	2,70	ślad Sm (mało Eu Gd Tb Dy Y)	
8.	30	2,00	ślad Sm (mało Eu Gd Tb Dy Y)	
9.	30	3,00	ślad Sm (mało Eu Gd Tb Dy Y)	

V_f — objętość 0,86 M KHCO_3 nasyconego CO_2 w cm^3 , m — masa w g.

Następstwem uzyskanych wyników w tym rozdziale była próba następująca:

100 g Ln_2O_3 o wyżej podanym składzie przeprowadzono analogicznie jak poprzednio w dwuchromiany lantanowców. Do wrzącego roztworu $\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ o stężeniu 50 g $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{dm}^3$ przy ciągłym mieszaniu dodano stechiometrycznie wyliczoną ilość 0,86 M roztworu KHCO_3 . Otrzymano trzy frakcje:

1. Osad, który nie rozpuścił się w roztworze kwasu chromowego, zawierający głównie chromian ceru.

2. Osad strącony podczas dodawania 500 cm^3 0,86 M roztworu KHCO_3 .

3. Osad wytrącony z przesączu po osadzie 2.

Analizę jakościową poszczególnych frakcji wykonano analogicznie jak w rozdziale poprzednim.

Zawartość procentową samaru, neodymu i prazeodymu we frakcjach oznaczono metodą spektrofotometryczną przy użyciu spektrofotometru „UVISPEK” firmy Hilger. Zawartość procentową itru w mieszaninie pierwiastków ziem rzadkich oznaczono metodą fluorescencji rentgenowskiej.

Wyniki analizy jakościowej i ilościowej tlenków otrzymanych frakcji zestawiono w tab. 2.

W wyniku tej próby otrzymano koncentrat zawierający 85% Y_2O_3 z wydajnością w przeliczeniu na itr równą 78,2%. Przeprowadzono w analogiczny sposób kilka dalszych tego rodzaju rozdziałów, wyniki były powtarzalne. Rozdziały ilustrują spektrogramy (ryc. 1 i 2) wykonane za pomocą samorejestrującego spektrofotometru firmy „UNICAM” SP-700.

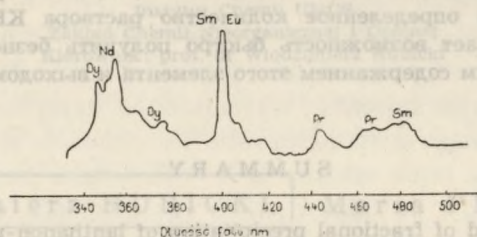
Tab. 2. Frakcjonowane wytrącanie $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4$

Nr frakcji	Masa w g	Skład tlenków w %					Inne obecne lantanowce — R	Wzbo-gacenie*	β^{**}	pH
		Y_2O_3	Nd_2O_3	Pr_6O_{11}	Sm_2O_3	R_2O_3				
1. (cerowa)	3,01	śląd	śląd	śląd	śląd	śląd	Ce (śląd Eu Gd Tb Dy)			
2.	45,0	18,0	14,79	3,35	30,59	33,28	Ce La Eu Gd Tb Dy	0,33	25,73	
3.	52,0	85,0	śląd***	—	10,00	5,00	Eu Gd Tb Dy	1,75		5,0
(wyj-ściowa)	100,0	54,0	6,4	1,9	21,40	16,30	Ce La Eu Gd Tb Dy			2,0

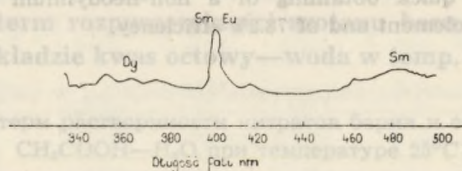
* Wzbogacenie = $\frac{\% \text{zawartości } \text{Y}_2\text{O}_3 \text{ we frakcji}}{\% \text{zawartości } \text{Y}_2\text{O}_3 \text{ w mieszaninie wyjściowej}}$.** β — współczynnik rozdzielenia = $\frac{\% \text{Y}_2\text{O}_3}{\% (\text{Ln}-\text{Y})_2\text{O}_3}$ (frakcja 3): $\frac{\% \text{Y}_2\text{O}_3}{\% (\text{Ln}-\text{Y})_2\text{O}_3}$ (frakcja 2).

*** Oznaczono na kliszy ORWO WU-4 Biału Ultrahart.

Pomiary wykonano w zakresie długości fal 340—500 nm w kiuwetach kwarcowych o grubości 1 cm z 1 N roztworu HClO_4 , zawierającego 1 g/10 cm^3 Ln_2O_3 .



Ryc. 1. Spektrofotogram roztworu wyjściowego



Ryc. 2. Spektrofotogram przesącza po podwójnych chromianach

Przedstawiony tu sposób wytrącania podwójnych chromianów lantanowców prowadzi szybko do usunięcia neodymu z materiału wyjściowego. Prawdopodobnie w sposób empiryczny, zależnie od składu mieszanki wyjściowej lantanowców i zawartości itru, muszą być zmieniane ilości dodawanego roztworu KHCO_3 , nasyczonego CO_2 .

PIŚMIENICTWO

1. Mosander C. G.: J. prakt. Chem. **30**, 288 (1843).
2. Meyer R. J., Wuorinen J.: Z. anorg. Chem. **80**, 7 (1913).
3. Böhm J. S.: *ibid.* **15**, 372 (1902).
4. Krüss G., Loose A.: *ibid.* **3**, 96, 81 (1893).
5. Muthmann W., Böhm J. S.: Ber **33**, 42 (1900).
6. Wichers E., Hopkins B. S., Balke Cl. W.: J. Am. Chem. Soc. **40**, 1615 (1918); C.Z. **1**, 912 (1919).
7. James C.: *ibid.* **30**, 184 (1908).
8. James C., Langerier W. F.: *ibid.* **31**, 913 (1909).
9. Egan J. E., Balke Cl. W.: *ibid.* **35**, 366 (1913).
10. Holl R. W.: J. Chem. Soc. 2409 (1955).
11. Krumholz P., Brill S., Behmoiras J. i inni: A/Conf., 15 (P) 2491, s. 190 (1958).
12. Borkowski B., Leżuchowska-Baranowska J.: Przem. Chém. **54/4**, 242 (1975).
13. Fischer W., Müller J., Niemann K. E.: Z. anorg. Chem. **282**, 63 (1955).

РЕЗЮМЕ

Разработан модифицированный метод фракционирования осаждения лантанидно-калиевых хроматов, заключающийся в том, что в раствор дихроматов лантанидов вводится определенное количество раствора KHCO_3 , насыщенного CO_2 . Такой способ дает возможность быстро получить безнеодимовый концентрат иттрия с 85%-ным содержанием этого элемента и выходом 78,2%.

SUMMARY

A modified method of fractional precipitation of lanthanon-potassium chromates was found. It consisted of the introduction of a previously calculated amount of KHCO_3 solution saturated with CO_2 into the solution of lanthanon dichromates. This method permits quick obtaining of a non-neodymium yttrium concentrate containing 85% of this element and of 78.2% efficiency.